



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56109227 A**(43) Date of publication of application: **29.08.81**

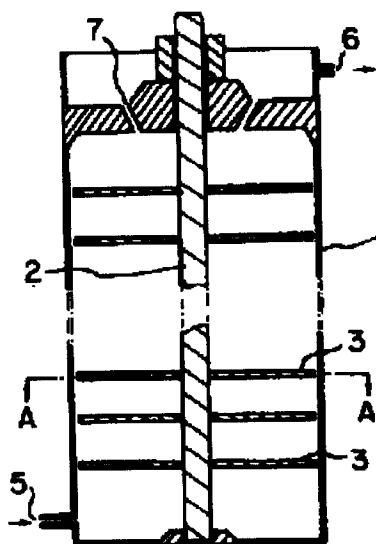
(51) Int. Cl.

**C08J 3/06**  
**C08L 83/04**(21) Application number: **55010559**(22) Date of filing: **31.01.80**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**(72) Inventor:  
**TAKAMIZAWA MINORU**  
**OKADA FUMIO**  
**OBA TOSHIO**  
**YAMADA KENJIROU****(54) CONTINUOUS PREPARATION OF AQUEOUS SILICONE SOLUTION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To continuously prepare the titled aqueous solution, stable and useful for a releaser, a lustering agent, etc. necessitating no preliminary emulsification of a feed component, by the shearing and the agitation, under pressure, of a diorganopolysiloxane, an emulsifier and water, which are continuously supplied.

**CONSTITUTION:** 100pts.wt. (hereinafter referred to as part) diorganopolysiloxane, 0.1W/100pts. preferably 1W/50pts. emulsifier and 5W/20pts. preferably 7W/16pts. water, are pumped through a feed inlet 5 into cylindrical vessel 1, in which they are sheared and agitated at a shearing rate  $\approx 50/\text{sec}$ , by disks 3 fitted to rotary axis 2, at an increased pressure  $\approx 0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ , kept by adjusting a flow rate through adjustable slit 7, and then a greasy aqueous silicone solution having viscosity  $\approx 100,000\text{cp}$  at  $25^\circ\text{C}$  is continuously discharged through product outlet 6.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&amp;Jepio



⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—109227

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 3/06  
C 08 L 83/04

識別記号

庁内整理番号  
7180—4F  
7019—4J

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ シリコン水性液の連続製造方法

⑮ 特 願 昭55—10559

⑯ 出 願 昭55(1980)1月31日

⑰ 発 明 者 高見沢稔  
安中市磯部3—17—3

⑱ 発 明 者 岡田文夫  
高崎市鼻高町659—1

⑲ 発 明 者 大庭敏夫  
安中市郷原165—1

⑳ 発 明 者 山田健次郎  
安中市郷原231—2

㉑ 出 願 人 信越化学工業株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6  
番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン水性液の連続製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ジオルガノポリシロキサン100重量部、乳化剤0.1～100重量部および水5～20重量部を、せん断かくはん機構を備えた円筒状容器内に連続的に供給し、該容器内を0.5 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の加圧状態に維持しながら、せん断速度50 $\frac{1}{\text{秒}}$ 以上となるせん断かくはんを行い、該容器の製品取出口から10万センチボイズ(25℃)以上の粘度を有するグリース状シリコン水性液を連続的に取出すことを特徴とするグリース状シリコン水性液の連続製造方法。
2. 前記せん断かくはん機構が、前記円筒状容器と同軸的に設置された回転軸に少なくとも3枚の円板を同軸的にかつ一定の間隔で配設したも

のである、特許請求の範囲第1項記載の連続製造方法。

3. 特許請求の範囲第1項記載の方法で製造したグリース状シリコン水性液に水を加えることを特徴とするシリコンエマルジョンの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は安定なグリース状シリコン水性液の連続製造方法に関するものである。

従来、油脂、パラフィン、合成油などの疎水性液状物を水に分散させてO/W型エマルジョンを得る方法としては、これら疎水性液状物を界面活性剤、保護コロイドなどと共に、プロベラ式かくはん機、コロイドミル、ホモジナイザー、超音波乳化機等の装置を用いて水中に分散させる方法が広く採用されている。

しかしながら、オルガノポリシリコン油は疎水性がきわめて大きいいため安定な水性エマルジ

ンとすることがなかなか困難である。このためシリコン油についてはこのものは乳化剤および比較的少量の水と共にロール練りにより強いせん断力を与えて比較的粘度の高いペースト状物とし、ついでこれを水で希釈して安定な水性エマルジョンとする方法(特公昭46-10162号公報参照)が提案された。しかし、この方法による場合、ややもすると水で希釈したエマルジョンにオイルスポット、オイル分離の現象がみられるという間欠点があつた。これはおそらく上記ロール練りが大気中でのオープン系であるためそのせん断混練中に混練物の水分の蒸発が起ることによるものと思われる。

本発明はこのような問題点を解決すべく鋭意研究の結果完成されたもので、これはジオルガノポリシロキサン100重量部、乳化剤0.1~100重量部および水5~20重量部をせん断かくはん機構を備えた円筒状容器内に連続的に供給し、該

運転されるという利点を与えられる。

以下本発明の方法を詳細に説明する。

本発明は、回転軸に少なくとも3枚の円板を同軸的にかつ一定の間隔で配設した構成からなるせん断かくはん機構を内部に備えた円筒状容器を用いて目的の乳化操作を連続的に行うことを特徴とするが、別紙添付図面の第1図はこのせん断かくはん機構を備えた円筒状容器の概略縦断面図、第2図(a)、(b)は第1図A-A線における概略横断面図をそれぞれ示したものである。

それら図において1は円筒状容器、2は回転軸、3、3'は回転軸に取付けられた円板である。この円板は回転軸に少なくとも3枚以上設けられていることが望ましい。第2図(a)は穴のないもの、また第2図(b)は液体が通過し得る穴4が複数個設けられた形状のものをそれぞれ示したが、せん断かくはんの効果の点からは穴4が設けられている方が望ましい。また、この穴が設けられて

容器内を0.5 $\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の加圧状態に維持しながら、せん断速度50 $\frac{1}{\text{秒}}$ 以上となるせん断かくはんを行い、該容器の製品取出口から10万センチポイズ(25℃)以上の粘度を有するグリース状シリコン水性液を連続的に取出すことを特徴とするグリース状シリコン水性液の連続製造方法に関し、特に上記せん断かくはん機構が、前記円筒状容器と同軸的に設置された回転軸に少なくとも3枚の円板を同軸的にかつ一定の間隔で配設したものであることを特徴とする。

この本発明方法によれば、顕著に疎水性であるジオルガノポリシロキサンの安定なグリース状水性分散体を連続的に得ることができ、特に高粘度のオルガノポリシロキサン油に対しても、オイルスポット、オイル分離の全くない水性シリコンエマルジョンを容易に得ることができる。また、本発明の方法によれば原料成分の予備乳化、予備混合を特に必要とせず、工程が完全に連続化して

いる円板と穴の全くない円板との組合せであつてもよい。回転軸に設けられる円板<sup>3, 3'</sup>の数は少なくとも3枚必要とされ、一般には5枚以上であることが望ましい。この円板<sup>3, 3'</sup>の周縁と円筒状容器1の内面との距離(クリアランス)はこれが大きすぎるとこの間でのせん断作用が不十分になり、目的の乳化が行われなくなるので、2cm以下であることがよく、一般には0.2~1.6cmの範囲とすることが望ましい。なお、円筒状容器の外周には温度調節のためのジャケットが設けられていてもよい。

本発明の方法は上記した装置の原料仕込み口5から、乳化させようとするジオルガノポリシロキサンを乳化剤および水と共に連続的に仕込むのであるが、10万センチポイズ(25℃)以上の粘度を有するグリース状シリコン水性液を得るといふ本発明の目的を達成するためには、ジオルガノポリシロキサン100重量部に対して、乳化剤を0.1~100重量部(好ましくは1~50重量

部)とし、かつ水を5〜20重量部(好ましくは7〜16重量部)とする必要がある。特にこの水の量が5重量部以下であると、O/W型のグリース状乳化物を得ることが困難となるし、一方20重量部以上であると仕込み成分の混合系の粘度が小さくなり、前記装置でのグリース状物を得るための均一化混合が不可能となり、この結果安定なグリース状水性液が得られなくなる。

原料ジオルガノポリシロキサンとしては使用する乳化剤の種類にもよるが、通常数センチストークス(25℃)以上好ましくは100〜70000センチストークス(25℃)のオイル状物であればいずれの種類のもでもよく、また乳化剤は従来シリコーンの乳化に使用されているものが適宜に選択使用され、これには長鎖のアルキルサルフェート、アルキルスルホネート、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル硫酸ナトリウムなどのアニオン型界面活性剤、ベンジルアンモニウ

塩などのカチオン型界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタンモノエステルなどの非イオン型界面活性剤がそれぞれ例示される。

ジオルガノポリシロキサン、乳化剤および水をそれぞれ所定割合で仕込むにあたり、必要に応じシリカ微粉末と一緒に仕込み、シリカ微粉末入りのグリース状物を得ることもできる。このシリカ微粉末としては湿式(沈でん)シリカ、乾式(ヒューム)シリカ、あるいはこれらシリカ微粉末をシラザン、オルガノハロシラン等で表面処理したものが使用される。

なお、各成分の仕込みはあらかじめ予備混合する必要はなく、それぞれの成分を所定の割合で円筒状容器の一端に供給する方法によればよく、供給されたそれぞれの成分はそれぞれの円板間を通過しながらせん断混合されグリース状物となる。

かくはん機構の回転速度は、せん断速度50 $\frac{1}{\text{秒}}$ 以上(好ましくは500〜1500 $\frac{1}{\text{秒}}$ )となる回転速度であることが必要とされるが、本発明におけるこのせん断速度とは下記の定義にしたがうものとする。

$$\text{せん断速度} \left( \frac{1}{\text{秒}} \right) = \frac{\text{円板の周速} (\text{cm}/\text{秒})}{\text{クリアランス} (\text{cm})}$$

上記操作により連続的に仕込まれる成分は均一に混合され、最終的にグリース状の水性液となつて出口6から取出されるが、この際原料成分の仕込みをポンプで仕込み口5から圧入し、調節可能なスリット7からの流出量を調節することにより容器内1内が0.5 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の加圧状態となるようにすることにより、目的の均一乳化が良好に達成されるようになる。もちろん、容器内の圧力は原料供給量とスリットからの流出量の関係で定まるものであり、それらを調節することにより容

器内圧力を所定の値に保持することができる。この好ましい圧力範囲は1〜4 $\text{kg}/\text{cm}^2$ である。

また、ジオルガノポリシロキサンと水との均一混合を達成するために、円筒状容器1内に砂粒、ガラスビーズ、アルミナ粒子、タングステン粒子等の直径が0.5〜5mmの範囲にある粒子を充てんしてかくはん機を運転してもよく、これによればより強力なせん断かくはんが行われる。なお、この際充てん粒子はスリット7を通過して流出しないようにそのスリット間隙を調節することが望ましい。

本発明の方法により得られるグリース状水性液そのは水で希釈することなしに化粧まま離型剤、つや出し剤、医療用軟こう、化粧品用基剤として使用することができるが、これはまた水で希釈することにより容易に安定なシリコーンエマルジョンとすることができ、このエマルジョン粒子は0.5 $\mu\text{m}$ 以下であり、70℃で3カ月以上保存しても分離

を起すことのない安定なものである。

つぎに、本発明の実施例および比較例をあげる。

#### 実施例 1

25℃における粘度が5000<sup>ト</sup>センチストークスである末端トリメチルシリル基封鎖のジメチルポリシロキサン100重量部、ポリ(オキシエチン)<sub>10</sub>ノニルフェニルエーテル10重量部、水10重量部の割合になるように個々に定量ポンプを用いて図面に示した装置で円板を7枚有し、冷却ジャケットを有する2本の円筒状容器内にその底部サイドから定量的に供給した。

せん断かくはんは、円板の回転数2000rpm、せん断速度1200<sup>1</sup>/秒、系内の圧力1.5MPa、内温40℃の条件で行った。容器の出口より透明なグリース状物質が得られ、その粘度はBH型回転粘度計で10,000ポイズ(25℃)以上であつた。JIS K 2560に準じて測定した粘度は66であつた。このものはテスターを

マルジョンとし、3日間放置したところ2層に分離した。

#### 比較例 2

実施例1において、円筒状容器のスリット巾を広げ加圧状態に全くならないようにしたほかは同様の条件でかくはん混合したところ、粘度10万センチストークス(25℃)の混合物が得られた。これを実施例1と同じ割合で水で希釈し、3日間放置したところ2層に分離することはなかつたが、表面にシリコン成分の一部が遊離した。

#### 比較例 3

各成分の使用割合は実施例1と同じにしたが、せん断混合手段として3本ロールを用いて混練を行つたところ、10万センチストークス(25℃)の混合物が得られた。このものは実施例1と同じ割合で水で希釈し、3日間放置したところ2層に分離することはなかつたが、表面にシリコン成分の一部が遊離した。

用いて抵抗を測定したところ、導電性を示し連続相が水であるO/W型エマルジョンであつた。また密閉状態で70℃で1年間放置しても何ら変化せず非常に安定なものであつた。

上記透明なグリース状物質120重量部に對し、水180重量部を投入し、振とう機で60分振とうしたところ、完全にエマルジョン化し、シリコン分33%の白色乳濁状のシリコンエマルジョンが得られた。このものはシリコンオイルが浮遊することなく、また70℃で3カ月放置しても分離することのない安定なエマルジョンであつた。

#### 比較例 1

実施例1において、円板の回転をせん断速度が40<sup>1</sup>/秒となる速さとしたほかは同様の条件でかくはん混合したところ、粘度10,000センチストークス(25℃)の混合物が得られた。これを水で希釈(希釈割合は実施例1と同様)してエ

#### 比較例 4

比較例3において、3本ロールの代りにガウリンホモジナイザーを使用して混合を行つたところ、20万センチストークス(25℃)の混合物が得られた。このものは実施例1と同じ割合で水で希釈し、3日間放置したところ2層に分離することはなかつたが、表面にシリコン成分の一部が遊離した。

#### 比較例 5

比較例3において、3本ロールの代りにコロイドミルを使用して混合を行つたところ、得られた混合物は1万センチストークス(25℃)以下の粘度のものであり、24時間の放置で2層に分離した。

#### 比較例 6

比較例3において、3本ロールの代りにプロペラ式かくはん機を使用して混合を行つたところ、得られた混合物は粘度1万センチストークス(

25℃)のもので、表面にシリコン成分が遊離しており、3日間の放置で2層に分離した。

### 実施例 3

実施例1で使用したと同様の混合装置に、分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン(5万センチストークス、25℃)100重量部、ポリ(オキシエチレン)<sub>20</sub>ラウリルエーテル5重量部、ポリ(オキシエチレン)<sub>5</sub>ラウリルエーテル3重量部、および水7重量部の割合となるようにそれらを定量的に供給した。

ただし、乳化剤は両者をあらかじめ混合し、60℃に加熱して液状とした状態で供給した。またせん断速度および容器内圧力は実施例1と同じにした。

この結果、出口より透明なグリース状物質が得られ、このものは粘度10,000ポイズ(25℃)以上、稠度35であつた。

このグリース状物質120重量部に対し、水

た。

このグリース状物質130重量部に対し、水170重量部を投入し振とう機で30分振とうしたところ、完全にエマルジョン化し、このものは70℃で3ヵ月保持しても全く安定で分離を起さなかつた。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図はせん断かくはん機構を備えた円筒状容器の概略縦断面図、第2図(a)、(b)は第1図A-A線における概略横断面図をそれぞれ示したものである。

- 1・・・円筒状容器、2・・・回転軸、  
3, 3'・・・円板、4・・・穴、  
5・・・供給口、6・・・製品取出口、  
7・・・スリット。

180重量部を投入し振とう機で60分振とうしたところ、完全にエマルジョン化し、このものは70℃で3ヵ月保持しても全く安定で分離を起さず、これをさらに水で100倍に希釈したものは1週間放置後も、オイルスポット、オイル分離、クリーミングは認められなかつた。

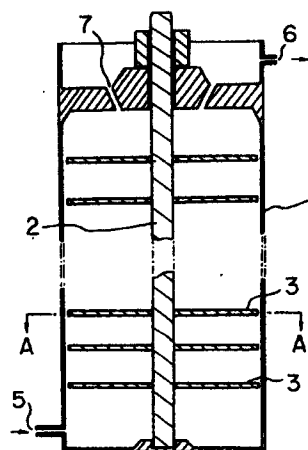
### 実施例 4

実施例1で使用したと同様の混合装置に、ジメチルシロキサン単位75モル%、ジフエニルシロキサン単位25モル%からなる分子鎖両末端トリメチルシリル基封鎖のメチルフェニルポリシロキサン100重量部、ポリ(オキシエチレン)<sub>10</sub>ドデシルエーテル15重量部、および水15重量部の割合となるようにそれを定量的に供給した。

ただし、せん断速度および容器内圧力は実施例1と同じにした。

この結果、出口より白濁色グリース状物質が得られ、この粘度は500ポイズ(25℃)であつ

第1図



第2図

